PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

07-252660

(43) Date of publication of application: 03.10.1995

(51)Int.CI.

C23C 16/44 C23C 16/34 C23C 16/40 H01L 21/203 H01L 21/205

(21)Application number: 06-181857

(71)Applicant:

RIKAGAKU KENKYUSHO

(22)Date of filing:

11.07.1994

(72)Inventor:

KUMAGAI HIROSHI

TOYODA KOICHI

(30)Priority

Priority number: 06 18871

Priority date: 19.01.1994

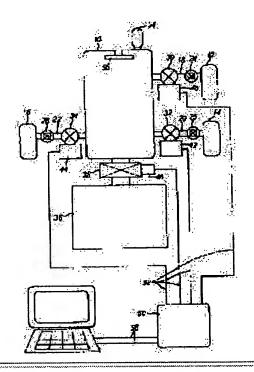
Priority country: JP

(54) PRODUCTION OF THIN FILM AND DEVICE THEREFOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To form a thin film uniform in thickness and film quality and having large surface area with high precision by alternately introducing a reactive vapor of an oxidizing agent or the like and a vapor of a metal or a non-metal compound into a vacuum vessel to execute adsorption and chemical reaction on the surface of a material.

CONSTITUTION: The material on which the thin film is to be formed is set on a holder 56 in the vacuum vessel 10 evacuated to a prescribed pressure by a vacuum pump 36. The vapor of the oxidizing agent, a halogenating agent, a sulfidizing agent, a seleniding agent, a telluriding agent, a nitriding agent or the like and the vapor of the metal or the non-metallic compound are alternately introduced thereinto from vessels 12, 14, 16, etc., at least respectively one time, if necessary, with the change of the kind. The thin film is formeed on the surface of the material by the adsorption and the chemical reaction of these vapors on the surface. In this case, the thickness of the thin film is automatically controlled in atomic dimension size by heating the material to a prescribed temp. with a heating means to exhibit the self-stoppage function of adsorption of the vapor molecule. As a result, a multilayered film of an optical device used in hard X-ray region is formed with high precision.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

08.05.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-252660

(43)公開日 平成7年(1995)10月3日

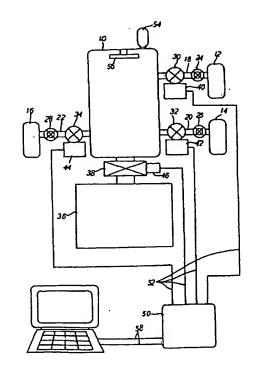
(51) Int.Cl. ⁶ C 2 3 C 16/44	識別記号 D	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
16/34				
16/40				·
H 0 1 L 21/203	Z	8719-4M		
21/205				
			審査請求	未請求 請求項の数8 FD (全 21 頁)
(21) 出願番号	特顯平6-181857		(71)出願人	000006792
				理化学研究所
(22) 出願日	平成6年(1994)7月	11日		埼玉県和光市広沢2番1号
			(72)発明者	熊谷 寛
(31)優先権主張番号	特膜平6-18871			埼玉県和光市広沢2番1号 理化学研究所
(32) 優先日	平6 (1994) 1 月19日			内
(33)優先権主張国	日本(JP)		(72)発明者	豊田 浩一
				埼玉県和光市広沢2番1号 理化学研究所
				内
			(74)代理人	弁理士 上島 淳一

(54) 【発明の名称】 薄膜の製造方法およびその製造装置

(57)【要約】

【目的】 膜厚、膜質が大面積にわたって均一な薄膜を、 硬X線領域において使用される光学素子の多層膜を作製 可能な高精度で基板などの物体表面に形成することので きる薄膜の製造方法およびその製造装置を提供する。

【構成】真空容器10内に薄膜を形成すべき物体をセッ トし、この真空容器 10内を所定の圧力以下に減圧した 後に、酸化剤、ハロゲン化剤、硫化剤、セレン化剤、テ ルル化剤もしくは窒化剤の蒸気と金属化合物蒸気もしく は非金属化合物蒸気とを、交互に少なくとも1回づつ減 圧した真空容器 10 内に導入して物体表面で吸着および 化学反応させ、物体表面に薄膜を形成する。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 真空容器内に薄膜を形成すべき物体をセ ットし、

前記真空容器内を所定の圧力以下に減圧した後に、酸化 剤、ハロゲン化剤、硫化剤、セレン化剤、テルル化剤も しくは窒化剤の蒸気と金属化合物蒸気もしくは非金属化 合物蒸気とを、交互に少なくとも1回づつ減圧した前記 真空容器内に導入して前記物体表面で吸着および化学反 応させ、前記物体表面に薄膜を形成することを特徴とす る薄膜の製造方法。

【請求項2】 真空容器内に薄膜を形成すべき物体をセ ットし、

前記真空容器内を所定の圧力以下に減圧した後に、酸化 剤、ハロゲン化剤、硫化剤、セレン化剤、テルル化剤も しくは窒化剤の蒸気と、金属化合物蒸気もしくは非金属 化合物蒸気とを、交互に少なくとも1回づつ減圧した前 記真空容器内に導入して前記物体表面で吸着および化学 反応させ、前記物体表面に第一の薄膜を形成する第一の 工程と、

前記真空容器内を所定の圧力以下に減圧した後に、酸化 20 剤、ハロゲン化剤、硫化剤、セレン化剤、テルル化剤も しくは窒化剤の蒸気と、前記金属化合物蒸気もしくは前 記非金属化合物蒸気と異なる種類の金属化合物蒸気もし くは非金属化合物蒸気とを、交互に少なくとも1回づつ 滅圧した前記真空容器内に導入して前記物体の表面で吸 着および化学反応させ、前記物体表面に第二の薄膜を形 成する第二の工程とを、

少なくとも1回以上繰り返して、前記物体表面に前記第 一の薄膜と前記第二の薄膜とを層状に堆積して多層膜を 形成することを特徴とする薄膜の製造方法。

【請求項3】 前記第一の工程と前記第二の工程とにお ける金属化合物蒸気もしくは非金属化合物蒸気の少なく ともどちらか一方の種類を、工程毎に変更して前記第一 の工程と前記第二の工程とを繰り返すととにより、前記 物体表面に複数の異なる種類の薄膜を層状に堆積して多 層膜を形成する請求項2記載の薄膜の製造方法。

【請求項4】 前記吸着および化学反応中において前記 物体を所定の温度で加熱処理することにより、前記物体 表面での前記酸化剤、ハロゲン化剤、硫化剤、セレン化 剤、テルル化剤もしくは窒化剤の蒸気および前記金属化 40 合物蒸気もしくは非金属化合物蒸気の分子の吸着の自己 停止機能を発現させ、前記物体表面に形成される薄膜の 膜厚を自動的に原子寸法サイズで制御する請求項1、2 または3のいずれか1項に記載の薄膜の製造方法。

【請求項5】 前記第一の薄膜として、酸化剤あるいは 窒化剤の蒸気と、金属化合物蒸気として銅、ニッケル、 鉄、マンガンあるいはクロムの化合物蒸気とを用いて、 銅、ニッケル、鉄、マンガンあるいはクロムの酸化物薄 膜あるいは窒化物薄膜を形成し、前記第二の薄膜とし て、酸化剤あるいは窒化剤の蒸気と、金属化台物蒸気と 50 約1000オングストローム乃至2000オングストロ

してスカンジナビウム、マグネシウム、インジウム、ベ リリウムあるいはチタニウムの化合物蒸気とを用いて、 スカンジナビウム、マグネシウム、インジウム、ベリリ ウムあるいはチタニウムの酸化物薄膜あるいは窒化物薄 膜を形成する請求項2または3のいずれか1項に記載の 薄膜の製造方法。

【請求項6】 薄膜を形成すべき物体がセットされる真 空容器と、

前記真空容器内を所定の圧力以下に減圧する真空ポンプ 10

一もしくは二以上の酸化剤、ハロゲン化剤、硫化剤、セ レン化剤、テルル化剤もしくは窒化剤の蒸気を前記真空 容器内へ導入するための第一の導入手段と、

金属化合物蒸気もしくは非金属化合物蒸気を前記真空容 器内へ導入するための第二の導入手段と、

前記第一の導入手段に配設された第一の弁機構と、

前記第二の導入手段に配設された第二の弁機構と、 前記第一の弁機構および前記第二の弁機構を制御して、 前記第一の導入手段から前記真空容器内への前記酸化

剤、ハロゲン化剤、硫化剤、セレン化剤、テルル化剤も しくは窒化剤の蒸気の導入および前配第二の導入手段か ら前記真空容器内への前記金属化合物蒸気もしくは非金 属化合物蒸気の導入をそれぞれ制御する制御手段とを有 することを特徴とする薄膜の製造装置。

【請求項7】 前記第二の導入手段を前記金属化合物蒸 気もしくは非金属化合物蒸気の種類毎にそれぞれ配設す るとともに、前記第二の導入手段に対応して前記第二の 弁機構を備えた請求項6記載の薄膜の製造装置。

【請求項8】 前記真空容器内にセットされた前記物体 を所定の温度に加熱する加熱手段を備えた請求項6また は7のいずれか1項に記載された薄膜の製造装置。

【発明の詳細な説明】 [0001]

【産業上の利用分野】本発明は、薄膜の製造方法および その製造装置に関し、さらに詳細には、物体の表面に、 良質な金属酸化物や非金属酸化物などの薄膜を単層で形 成したり、あるいは、物体の表面に、良質な金属酸化物 や非金属酸化物などの薄膜と、これら良質な金属酸化物 や非金属酸化物などと異なる種類の良質な金属酸化物や 非金属酸化物などの薄膜とを交互に形成し、膜厚、膜質 が大面積にわたって均一な多層膜を形成する際に用いて 好適な薄膜の製造方法およびその製造装置に関する。

[0002]

【従来の技術】現在、波長が約4000オングストロー ム乃至7000オングストロームの可視光領域はもとよ り、波長が約7000オングストローム以上の赤外線領 域あるいは波長が約100オングストローム乃至400 0オングストロームの紫外線領域(約100オングスト ローム乃至1000オングストローム:極端紫外領域、

ーム:真空紫外領域、約2000オングストローム乃至4000オングストローム:紫外領域)において使用することのできる光学素子が開発されており、こうした光学素子は一般的に多層膜により形成された多層膜光学素子であるため、膜厚、膜質が大面積にわたって均一な多層膜を精度よく形成する薄膜製造技術の重要性が認識されている。

【0003】また、波長が約100オングストロームの以下のX線領域において使用することのできる光学素子もあり、3オングストローム乃至100オングストロー 10ム程度の波長の軟X線領域において使用される光学素子としては、軟X線用多層膜を形成した多層膜光学素子が開発されていて、こうした多層膜光学素子における軟X線用多層膜は、電子ビーム蒸着法、マグネトロン・スパッタ法、イオン・ビーム・スパッタ法などの薄膜製造技術により作成されてきた。

【0005】また、マグネトロン・スパッタ法は、金属または非金属の小片を低気圧中でマグネトロン放電により加熱またはイオン衝撃させ、加熱による蒸発またはイオン衝撃による衝突によって原子を気体中に飛散させ、基板に薄膜として付着させる薄膜製造方法である。

【0006】さらに、イオン・ビーム・スパッタ法は、 金属または非金属の小片に、電子サイクロトロン共鳴方 式などのイオン源からのイオンを照射して加熱またはイ オン衝撃させ、加熱による蒸発またはイオン衝撃による 30 衝突によって原子を気体中に飛散させ、基板に薄膜とし て付着させる薄膜製造方法である。

【0007】さらに、3オングストローム以下の波長の硬X線領域において使用される光学素子も存在する。ところが、硬X線領域において使用される光学素子を多層膜光学素子により実現する場合には、膜厚が1オングストローム乃至2オングストローム程度の極めて薄い薄膜を製作する必要があるが、そうした薄膜を製造するために必要とされる1オングストローム以下の厚さで膜厚を制御する高精度の膜厚制御手段はこれまで知られていな40かった。

【0008】 このため、硬X線領域において使用される 光学素子は多層膜を形成した光学素子ではなく、硬X線 領域の波長が結晶を構成する原子の原子間距離と近いこ とから、結晶が光学素子として使用されている。そし て、こうした結晶を使用した光学素子としては、結晶モ ノクロメーターなどが知られている。

[0009]

【発明が解決しようとする課題】上記したように、3オ 表面に形成することのできる薄膜の製造だ ングストローム以下の波長の硬X線領域において使用さ 50 製造装置を提供しようとするものである。

れる光学素子としては結晶が用いられてきたが、点光源から放射された硬X線を再び集光するためには結晶に適当な湾曲を持たせる必要がある。しかしながら、結晶にこうした湾曲を持たせることは極めて困難であり、結晶に代わる光学素子として、容易に湾曲した形状を得ることのできる多層膜光学素子の開発が強く望まれていた。【0010】また、3オングストローム乃至100オングストローム程度の波長の軟X線領域において使用される多層膜光学素子においては、上記した電子ビーム蒸着法、マグネトロン・スパッタ法あるいはイオン・ビーム・スパッタ法などを用いて多層膜を製造しているため、以下のような問題点が指摘されていた。

【0011】即ち、上記した電子ビーム蒸着法、マグネトロン・スパッタ法あるいはイオン・ビーム・スパッタ 法などは、微小領域からの蒸散もしくはスパッタリング により基板に薄膜を成膜するため、薄膜が形成される対向する基板上においては、当該微小領域から離れる周辺部へ向かうにつれて膜厚が薄くなってしまい、そのため 基板上に大面積にわたって膜厚、膜質ともに均一に着膜するととは極めて困難であった。

【0012】また、上記した電子ビーム蒸着法、マグネトロン・スパッタ法あるいはイオン・ビーム・スパッタ法などの堆積法では、電子ビーム蒸着法においては電子ビームの安定性が、またマグネトロン・スパッタ法においてはマグネトロン放電の安定性が、さらにイオン・ビーム・スパッタ法においてはイオン・ビームの安定性が重要であり、その安定度によって堆積中の成膜速度が変化するので、堆積中の成膜速度を一定に維持することは困難であった。

0 【0013】とのため、堆積している膜厚を高精度で制御するためには、in-situエリプソメータなどによって堆積中の膜厚を高精度でモニターする必要があった。

【0014】さらに、上記した電子ビーム蒸着法、マグネトロン・スパッタ法あるいはイオン・ビーム・スパッタ法などでは、蒸散もしくはスパッタリングする対象が化合物ではなくて、金属もしくは非金属元素そのものであったため、基板上に作製された多層膜の表面が容易に変質される恐れがあるという問題点があった。

40 【0015】また、波長が約100オングストローム以上の光(紫外線領域、可視光領域および赤外線領域)に使用される多層膜光学素子においても、より精度の高い薄膜の製造技術の開発が望まれている。

【0016】本発明は、上記したような種々の要望ならびに従来の技術の有する問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、膜厚、膜質が大面積にわたって均一な薄膜を、硬X線領域において使用される光学素子の多層膜を作製可能な高精度で基板などの物体表面に形成することのできる薄膜の製造方法およびその製造装置を提供しようとするものである。

[0017]

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明による薄膜の製造方法は、真空容器内に薄膜を形成すべき物体をセットし、この真空容器内を所定の圧力以下に減圧した後に、酸化剤、ハロゲン化剤、硫化剤、セレン化剤、テルル化剤もしくは窒化剤の蒸気と金属化合物蒸気もしくは非金属化合物蒸気とを、交互に少なくとも1回づつ減圧した真空容器内に導入して物体表面で吸着および化学反応させ、物体表面に薄膜を形成するようにしたものである。

【0018】上記薄膜の製造方法により物体上に多層膜を形成するには、真空容器内に多層膜を構成する薄膜を形成する物体を適切な温度でセットし、真空容器内を所定の圧力以下に減圧した後に、酸化剤、ハロゲン化剤、硫化剤、セレン化剤、テルル化剤もしくは窒化剤の蒸気と金属化合物蒸気もしくは非金属化合物蒸気とを、交互に少なくとも1回づつ減圧した真空容器内に導入して物体表面で吸着および化学反応を起こさせ、物体表面に第一の薄膜を形成する。次ぎに、酸化剤、ハロゲン化剤、硫化剤、セレン化剤、テルル化剤もしくは窒化剤の 20蒸気と上記金属化合物蒸気もしくは非金属化合物蒸気とを、交互に少なくとも1回づつ減圧した真空容器内に導入して物体表面で吸着および化学反応を起こさせ、物体表面に第二の薄膜を形成する。

【0019】 このようにして、例えば高反射率を必要とする X線領域などの所望の波長領域で異なる屈折率を有する二種類の薄膜を物体上に層状に堆積させる。 そして、上記した操作を少なくとも 1 回以上繰り返すことにより、物体上に多層膜を形成させるものである。

【0020】また、上記した薄膜の製造方法において、 薄膜を形成すべき物体を反応中適切な温度で加熱処理することにより、物体表面での酸化剤、ハロゲン化剤、硫 化剤、セレン化剤、テルル化剤もしくは窒化剤の蒸気および金属化合物蒸気もしくは非金属化合物蒸気の分子の 吸着の自己停止機能を発現させ、薄膜の膜厚を自動的に 原子寸法サイズで制御することができるようにしてもよい。

【0021】なお、上記した薄膜の製造方法の実施は、 室温もしくは低温において行ってよい。

【0022】一方、本発明による薄膜の製造装置は、薄膜を形成すべき物体がセットされる真空容器と、この真空容器内を所定の圧力以下に減圧する真空ボンプと、一ちいくは二以上の酸化剤、ハロゲン化剤、硫化剤、セレン化剤、テルル化剤もしくは窒化剤の蒸気を真空容器内、心導入するための第一の導入手段と、金属化合物蒸気もらいくは非金属化合物蒸気を真空容器内へ導入するための第二の導入手段と、第一の導入手段に配設された第一の特機構と、第二の導入手段に配設された第二の弁機構と、第一の弁機構および第二の弁機構を制御して、第一50る。

の導入手段から真空容器内への酸化剤、ハロゲン化剤、硫化剤、セレン化剤、テルル化剤もしくは窒化剤の蒸気の導入および第二の導入手段から真空容器内への金属化合物蒸気もしくは非金属化合物蒸気の導入をそれぞれ制御する制御手段とを有するようにした。

【0023】また、この薄膜の製造装置は、第二の導入手段を金属化合物蒸気もしくは非金属化合物蒸気の種類毎にそれぞれ配設するとともに、第二の導入手段に対応して第二の弁機構を備えるようにしてもよく、このように構成すると、複数種類の薄膜を物体に層状に形成して多層膜を作製することができる。

【0024】さらに、真空容器内にセットされた物体を 所定の温度に加熱する加熱手段を備えるようにして、薄 膜を形成すべき物体を反応中適切な温度で加熱処理する ととにより、物体表面での酸化剤、ハロゲン化剤、硫化 剤、セレン化剤、テルル化剤もしくは窒化剤の蒸気およ び金属化合物蒸気もしくは非金属化合物蒸気の分子の吸 着の自己停止機能を発現させ、薄膜の膜厚を自動的に原 子寸法サイズで制御することができるようにしてもよ い。

[0025]

【作用】本発明によれば、金属化合物蒸気もしくは非金属化合物蒸気により物体上に金属化合物もしくは非金属化合物を堆積させるものであるため、薄膜の膜厚、膜質が大面積にわたって均一になる。

【0026】また、薄膜が金属もしくは非金属元素そのものではなく化合物であるため、物体上に形成された薄膜の表面が変質される恐れはない。

【0027】即ち、本発明によれば、交互に真空容器内に導入された金属化合物蒸気もしくは非金属化合物蒸気と酸化剤、ハロゲン化剤、硫化剤、セレン化剤、テルル化剤もしくは窒化剤の蒸気とが、それぞれ物体の表面に吸着および反応し、物体の表面に金属または非金属の酸化物薄膜、ハロゲン化物薄膜、硫化物薄膜、セレン化物薄膜、テルル化物薄膜もしくは窒化物薄膜などの化合物薄膜が形成されることになる。

【0028】 このようにして形成される金属または非金属の酸化物薄膜、ハロゲン化物薄膜、硫化物薄膜、セレン化物薄膜、テルル化物薄膜もしくは窒化物薄膜などの化合物薄膜は、単に金属化合物蒸気もしくは非金属化合物蒸気の導入量と酸化剤、ハロゲン化剤、硫化剤、セレン化剤、テルル化剤もしくは窒化剤の蒸気の導入量、即ち、これらを交互に導入する1サイクル(図2参照)における導入量あるいは蒸気導入のサイクル数を適当に選択することによって、容易に制御することができるから、所望の厚さの金属または非金属の酸化物薄膜、ハロゲン化物薄膜、硫化物薄膜、セレン化物薄膜、テルル化物薄膜もしくは窒化物薄膜などの化合物薄膜を、原子寸法サイズの精度で物体の表面に形成することが可能になる

【0029】また、各サイクルにおける金属化合物蒸気 もしくは非金属化合物蒸気の導入時間と酸化剤、ハロゲ ン化剤、硫化剤、セレン化剤、テルル化剤もしくは窒化 剤の蒸気の導入時間とを制御することにより、金属化合 物蒸気もしくは非金属化合物蒸気および酸化剤、ハロゲ ン化剤、硫化剤、セレン化剤、テルル化剤もしくは窒化 剤の蒸気の分子を、極めて微細な間隙に入り込むように することができるから、如何なる形状の物体に対して も、所望の膜厚の金属または非金属の酸化物薄膜、ハロ ゲン化物薄膜、硫化物薄膜、セレン化物薄膜、テルル化 10 物薄膜もしくは窒化物薄膜などの化合物薄膜を、原子寸 法レベルで形成することができる。

7

【0030】さらに、屈折率の異なる金属または非金属 の酸化物薄膜、ハロゲン化物薄膜、硫化物薄膜、セレン 化物薄膜、テルル化物薄膜もしくは窒化物薄膜などの化 合物薄膜を交互に堆積することによって、所望の波長で 高反射率の得られる多層膜を原子寸法レベルで形成する ととができるので、硬X線用の多層膜光学素子の製造が 可能となる。

【0031】さらに、多層膜を形成すべき物体を反応中 20 適切な温度で加熱処理することにより、表面での酸化 剤、ハロゲン化剤、硫化剤、セレン化剤、テルル化剤も しくは窒化剤の蒸気および金属化合物蒸気もしくは非金 属化合物蒸気の分子の吸着の自己停止機能を発現させる と、膜厚を自動的に原子寸法サイズで制御することがで きる。そのため、薄膜製造時において、in-situ エリプソメータなどによって高精度に膜厚をモニターす る必要がない。

【0032】従って、本発明によれば、膜厚を原子寸法 サイズの高精度で制御して、膜厚、膜質が大面積にわた 30 って均一な薄膜を形成することができるので、従来不可 能であった直入射光学系を構成することができ、X線顕 微鏡、X線レーザー、シンクロトロン放射光、プラズマ 計測あるいはX線リソグラフィーなどに用いる高反射率 を有する大面積の多層膜光学素子を製造することが可能 になる。

【0033】また、斜め入射においても、多層膜の干渉 効果の入射角依存性を利用した反射型フィルターや、偏 光特性を利用した偏光素子の製造も可能になる。

【0034】さらに、フリー・スタンディング状態にす 40 ることによって、透過型の光学素子の製造も可能にな

【0035】特に、上記において、酸化剤あるいは窒化 剤の蒸気と、金属化合物蒸気として銅、ニッケル、鉄、 マンガンあるいはクロムの化合物蒸気とを用いて、銅、 ニッケル、鉄、マンガンあるいはクロムの酸化物薄膜あ るいは窒化物薄膜を形成し、また、酸化剤あるいは窒化 剤の蒸気と、金属化合物蒸気としてスカンジナビウム、 マグネシウム、インジウム、ベリリウムあるいはチタニ ウムの化合物蒸気とを用いて、スカンシナビウム、マグ 50 48によって開閉制御される電磁弁30、32、34お

ネシウム、インジウム、ベリリウムあるいはチタニウム の酸化物薄膜あるいは窒化物薄膜を形成し、これら銅、 ニッケル、鉄、マンガンあるいはクロムの酸化物薄膜あ るいは窒化物薄膜のグループからいずれかを選択し、ス カンジナビウム、マグネシウム、インジウム、ベリリウ ムあるいはチタニウムの酸化物薄膜あるいは窒化物薄膜 のグループからいずれかを選択して組み合わせて(組み 合わせとしては、銅、ニッケル、鉄、マンガン、クロム の酸化物薄膜(5種類)と銅、ニッケル、鉄、マンガ ン、クロムの窒化物薄膜(5種類)とからなるグループ (全部で10種類(=5種類+5種類)) からいずれか 一つ選択し、スカンジナビウム、マグネシウム、インジ ウム、ベリリウム、チタニウムの酸化物薄膜(5種類) とスカンジナビウム、マグネシウム、インジウム、ベリ リウム、チタニウムの窒化物薄膜(5種類)とからなる グループ(全部で10種類(=5種類+5種類))から いずれか一つ選択して、それらを組み合わせればよいの で、全部で「100種類(=10種類×10種類)」あ る。)、多層膜を形成することにより、100オングス トローム以下の軟X線波長での多層膜ミラー、フィルタ ー、偏光素子あるいはニュートロン素子に用いて好適な 多層膜を形成することができる。

[0036]

【実施例】以下、図面に基づいて、本発明による薄膜の 製造方法およびその製造装置の実施例を詳細に説明する ものとする。

【0037】図1には、本発明による薄膜の製造装置の 一実施例が示されている。との薄膜の製造装置は、内部 が真空状態に維持される真空容器 10と、第一の金属化 合物蒸気または非金属化合物蒸気を収容する第一の容器 12と、第一の容器12内に収容された金属化合物蒸気 または非金属化合物蒸気と異なる種類の第二の金属化合 物蒸気または非金属化合物蒸気を収容する第二の容器 1 4と、酸化剤、ハロゲン化剤、硫化剤、セレン化剤、テ... ルル化剤もしくは窒化剤の蒸気を収容する第三の容器 1 6とを備えている。

【0038】これら第一の容器12、第二の容器14な らびに第三の容器16と真空容器10とは、ステンレス からなる蒸気供給管18、20、22によりそれぞれ連 通可能に接続されている。

【0039】また、蒸気供給管18、20、22には、 それぞれ流量制御弁24、26、28および電磁弁3 0、32、34が設けられている。

【0040】一方、真空容器10には、真空ポンプ36 がゲート・バルブ38を介して接続されている。

【0041】さらに、電磁弁30、32、34およびゲ ート・パルブ38には、それぞれアクチュエータ40、 42、44、46が設けられてい。そして、これらのア クチュエータ40、42、44、46は、コンピュータ

よびゲート・バルプ38の駆動ユニット50と接続ケー ブル52によって接続され、コンピュータ48によって 指示される所定のタイミングで、電磁弁30、32、3 4およびゲート・バルブ38をそれぞれ開閉する。

【0042】なお、符号54は真空計であり、符号56 は薄膜を形成すべき物体を保持するためのホルダーであ り、符号58はコンピュータ48と駆動ユニット50と を接続するための接続ケーブルである。

【0043】以上のように構成された薄膜の製造装置に ロゲン化物薄膜、硫化物薄膜、セレン化物薄膜、テルル 化物薄膜もしくは窒化物薄膜などの化合物薄膜により構 成される多層膜を形成する場合には、まず多層膜を構成 する薄膜を形成すべき物体を、真空容器10内にセット する。との際に、物体の形状に応じて、当該物体をホル ダー56に保持するようにしても良いし、あるいは、単 に物体を真空容器10内に載置するようにしてもよい。 【0044】次いで、ゲート・バルブ38を開き、真空 ポンプ36によって真空容器10内の圧力を10⁻³Pa

【0045】その後に、多層膜を構成する薄膜として第 一の薄膜および第二の薄膜を作製することになる。以下 に、第一の薄膜および第二の薄膜の作製操作を図1なら びに図2を参照しながら説明するとともに、第一の薄膜 および第二の薄膜を層状に堆積させて多層膜を形成する 操作に関して説明する。

計54によって測定する。

【0046】〔第一の薄膜の作製操作:第一の工程〕ま ず、電磁弁30を開き、第一の容器12に収容されてい 空容器 10内の圧力が 10-1Pa以上になるまで導入 し、電磁弁30を所定時間開いたままの状態で保持す る。とれにより、物体の表面に第一の金属化合物蒸気ま たは非金属化合物蒸気の分子が吸着する。

【0047】次いで、電磁弁30を閉じた後に、真空ポ ンプ36によって真空容器10内の圧力が10⁻³Pa以 下になるまで第一の金属化合物蒸気または非金属化合物 蒸気を排気する。

【0048】真空容器 10内の圧力が 10-3 Pa以下に なると、電磁弁34を開き、第三の容器16に収容され 40 ている酸化剤、ハロゲン化剤、硫化剤、セレン化剤、テ ルル化剤もしくは窒化剤の蒸気を、真空容器 10内の圧 力が10~17a以上になるまで導入し、電磁弁34を所 定時間開いたままの状態で保持する。これにより、物体 の表面に酸化剤、ハロゲン化剤、硫化剤、セレン化剤、 テルル化剤もしくは窒化剤の蒸気の分子が吸着する。

【0049】ととにおいて、物体の表面には、既に第一 の金属化合物蒸気または非金属化合物蒸気の分子が吸着 しているから、酸化剤、ハロゲン化剤、硫化剤、セレン より、表面での化学反応が生じ、物体の表面に金属もし くは非金属の酸化物薄膜、ハロゲン化物薄膜、硫化物薄 膜、セレン化物薄膜、テルル化物薄膜もしくは窒化物薄 膜などの化合物薄膜(第一の薄膜)が形成される。

10

【0050】次いで、電磁弁34を閉じた後に、真空ポ ンプ36によって真空容器 10内の圧力が 10⁻¹ Pa以 下になるまで酸化剤、ハロゲン化剤、硫化剤、セレン化 剤、テルル化剤もしくは窒化剤の蒸気を排気する。

【0051】以上により、第一の薄膜作製の工程たる第 よって、物体表面に金属または非金属の酸化物薄膜、ハ 10 一の工程の1サイクルが終了し、必要とされる第一の薄 膜の膜厚に応じて、上記第一の工程を複数サイクル数操 り返し行う。

【0052】上記のようにして形成された第一の薄膜の 膜厚は、単に真空容器10への第一の金属化合物蒸気ま たは非金属化合物蒸気の導入量および酸化剤、ハロゲン 化剤、硫化剤、セレン化剤、テルル化剤もしくは窒化剤 の蒸気の導入量、即ち、とれらを交互に導入する1サイ クルにおける導入量あるいは蒸気導入のサイクル数を適 当に選択して制御することにより、原子寸法サイズの精 以下に減圧する。なお、真空容器 10 内の圧力は、真空 20 度で所望の厚さに制御できるようになる。

【0053】また、各サイクルにおける第一の金属化合 物蒸気または非金属化合物蒸気の導入時間と酸化剤、ハ ロゲン化剤、硫化剤、セレン化剤、テルル化剤もしくは 窒化剤の蒸気の導入時間とを制御することにより、第一 の金属化合物蒸気または非金属化合物蒸気および酸化 剤、ハロゲン化剤、硫化剤、セレン化剤、テルル化剤も しくは窒化剤の蒸気の分子が、物体の極めて微細な間隙 にも入り込むようにすることができるから、如何なる形 状、例えば、湾曲した形状などの物体に対しても、第一 る第一の金属化合物蒸気または非金属化合物蒸気を、真 30 の薄膜を原子寸法サイズの精度で所望の膜厚に制御して 形成することができるようになる。

> 【0054】また、後に詳述するように、物体を反応中 適切な温度で加熱処理することにより、表面での酸化 剤、ハロゲン化剤、硫化剤、セレン化剤、テルル化剤も しくは窒化剤の蒸気および第一の金属化合物蒸気もしく は非金属化合物蒸気の分子の吸着の自己停止機能を発現 でき、膜厚を自動的に原子寸法サイズの精度で制御する **とができる。**

【0055】なお、上記した第一の工程のみを行って物 体の表面に第一の薄膜のみを形成すると、物体の表面に 単層の薄膜が形成されることになる。

【0.056】〔第二の薄膜の作製操作:第二の工程〕次 に、上記のようにして作製した第一の薄膜の表面に付着 される第二の薄膜の製造に関して説明する。

【0057】真空容器10内の圧力が10つPa以下に なると、電磁弁32を開き、第二の容器14に収容され ている第二の金属化合物蒸気または非金属化合物蒸気 を、真空容器 1 0内の圧力が 1 0-1 P a 以上になるまで 導入し、電磁弁32を所定時間開いたままの状態で保持 化剤、テルル化剤もしくは窒化剤の蒸気の分子の吸着に 50 する。これにより、物体の表面に第二の金属化合物蒸気 または非金属化合物蒸気の分子が吸着する。

【0058】次いで、電磁弁32を閉じた後に、真空ポンプ36によって真空容器10内の圧力が10-3Pa以下になるまで第二の金属化合物蒸気または非金属化合物蒸気を排気する。

11

【0059】真空容器10内の圧力が10-1Pa以下になると、電磁弁34を開き、第三の容器16に収容されている酸化剤、ハロゲン化剤、硫化剤、セレン化剤、テルル化剤もしくは窒化剤の蒸気を、真空容器10内の圧力が10-1Pa以上になるまで導入し、電磁弁34を所10定時間開いたままの状態で保持する。とれにより、物体の表面に酸化剤、ハロゲン化剤、硫化剤、セレン化剤、テルル化剤もしくは窒化剤の蒸気の分子が吸着する。

【0060】 ここにおいて、物体の表面には、既に第二の金属化合物蒸気または非金属化合物蒸気の分子が吸着しているから、酸化剤、ハロゲン化剤、硫化剤、セレン化剤、テルル化剤もしくは窒化剤の蒸気の分子の吸着により、表面での化学反応が生じ、物体の表面に第一の薄膜(第一の金属もしくは非金属の酸化物薄膜、ハロゲン化物薄膜、硫化物薄膜、セレン化物薄膜、テルル化物薄類の第二の金属もしくは非金属の酸化物薄膜、ハロゲン化物薄膜、硫化物薄膜、セレン化物薄膜、テルル化物薄膜、硫化物薄膜、セレン化物薄膜、テルル化物薄膜もしくは窒化物薄膜などの化合物薄膜、テルル化物薄膜もしくは窒化物薄膜などの化合物薄膜(第二の薄膜)が形成される。

[0061]次いで、電磁弁34を閉じた後に、真空ポンプ36によって真空容器10内の圧力が10つPa以下になるまで酸化剤、ハロゲン化剤、硫化剤、セレン化剤、テルル化剤もしくは窒化剤の蒸気を排気する。

【0062】以上により、第二の薄膜作製の工程たる第 30 二の工程の1サイクルが終了し、必要とされる第二の薄膜の膜厚に応じて、上記第二の工程を複数サイクル数繰り返し行う。

【0063】上記のようにして形成された第二の薄膜の膜厚は、単に真空容器10への第二の金属化合物蒸気または非金属化合物蒸気の導入量および酸化剤、ハロゲン化剤、硫化剤、セレン化剤、テルル化剤もしくは窒化剤の蒸気の導入量、即ち、これらを交互に導入する1サイクルにおける導入量あるいは蒸気導入のサイクル数を適当に選択して制御することにより、原子寸法サイズの精40度で所望の厚さに制御できるようになる。

【0064】また、各サイクルにおける第二の金属化合物蒸気または非金属化合物蒸気の導入時間と酸化剤、ハロゲン化剤、硫化剤、セレン化剤、テルル化剤もしくは窒化剤の蒸気の導入時間とを制御することにより、第二の金属化合物蒸気または非金属化合物蒸気および酸化剤、ハロゲン化剤、硫化剤、セレン化剤、テルル化剤もしくは窒化剤の蒸気の分子が、物体の極めて微細な間隙にも入り込むようにすることができるから、如何なる形状、例えば、湾曲した形状などの物体に対しても、第二50

の薄膜を原子寸法サイズの精度で所望の膜厚に制御して 形成することができるようになる。

【0065】また、後に詳述するように、物体を反応中適切な温度で加熱処理することにより、表面での酸化剤、ハロゲン化剤、硫化剤、セレン化剤、テルル化剤もしくは窒化剤の蒸気および第二の金属化合物蒸気もしくは非金属化合物蒸気の分子の吸着の自己停止機能を発現でき、第二の薄膜の膜厚を自動的に原子寸法サイズの精度で制御することができる。

[0066] 〔第一の薄膜と第二の薄膜との交互堆積〕 次に、上記のようにして作製した第一の薄膜と第二の薄膜とを、交互に堆積させる操作について説明する。

【0067】上記した第一の薄膜の作製操作の第一の工程と上記した第二の薄膜の作製操作の第二の工程とを交互に繰り返すことにより、屈折率の異なる金属または非金属の酸化物薄膜、ハロゲン化物薄膜、硫化物薄膜、セレン化物薄膜、テルル化物薄膜もしくは窒化物薄膜などの化合物薄膜を交互に堆積でき、所望の波長で高反射率の得られる光学素子用の多層膜が得られる。しかも、多層膜の膜厚を原子寸法レベルで制御して形成することができるので、波長3オングストローム以下の硬X線用の多層膜光学素子に使用可能な多層膜を作製することができるようになる。

【0068】次に、実験例を説明することとする。

【0069】〔酸化アルミニウム薄膜の作製および酸化アルミニウム薄膜の自己停止機能〕まず、第一の金属もしくは非金属の酸化物薄膜、ハロゲン化物薄膜、硫化物薄膜、セレン化物薄膜、テルル化物薄膜もしくは窒化物薄膜などの化合物薄膜として、硬X線用光学素子に使用可能な多層膜の第一の薄膜を構成する酸化アルミニウム薄膜の作製および酸化アルミニウム薄膜の自己停止機能に関して説明する。

【0070】有機溶剤、純水の順に超音波洗浄し、さらに4.7重量%の弗酸に15秒間浸し超純水で洗い流すことにより洗浄を行った、直径200mm、長さ300mmのSUS316製の円筒容器(真空容器10)内に、乾燥窒素を用いて乾燥させた(100)面方位のシリコン基板(薄膜を形成する物体としての基板)をセットし、200リットル/秒の真空ポンプ36を用いて、多層膜の第一の薄膜を構成する酸化アルミニウム薄膜を形成した。

【0071】まず、真空ボンプ36により、真空容器10内を「1.3×10¹¹Pa」にまで減圧し、その後に、第一の容器12から真空容器10内にトリメチルアルミニウム(TMA)蒸気を1秒間導入して、真空容器10内の圧力を「1.3×10¹²Pa」に上昇させたあと、真空ボンプ36により2秒間排気して真空容器10内を「1.3×10¹¹Pa」にまで減圧する。

【0072】さらに、第三の容器16から真空容器10 内に過酸化水紫水蒸気を1秒間導入して、真空容器10 内の圧力を「1.3×10⁻¹Pa」に上昇させた後に、 真空ポンプ36により2秒間排気して真空容器10内を 「1.3×10⁻¹Pa」にまで滅圧する。

13

【0073】上記サイクルを繰り返したところ、15分間で150サイクルの酸化アルミニウム薄膜が形成されたことが、in-situエリプソメータの解析から判明した。

【0074】図3に、酸化アルミニウム薄膜の成長速度の基板温度依存性を示す。基板は赤外線加熱装置によって所定の温度に加熱した。図3に示されているように、基板温度(T.,,)が室温から750 Cまでにわたって、成長速度(Growth

【0075】Rate)がほぼ0.1nm/cycleと一定になることが判明した。成長速度がほぼ一定になることは、幅広い基板温度に対して原料の吸着過程に自己停止機能があることを示しており、成長速度が表面での熱分解によって支配されていないことを示している。【0076】また、図4には、観察開始2分後にTMA蒸気の導入を開始し、その後TMA蒸気と過酸化水素水蒸気とを1分毎に交互に20秒間づつ導入した場合(図 20 (4) を20 にないよる際間の変化 A を TMA 英気の

蒸気とを1分毎に交互に20秒間づつ導入した場合(図5(A)参照)における膜厚の変化Aと、TMA蒸気のみを2分毎に20秒間づつ導入した場合(図5(B)参照)における膜厚の変化Bとを、in-situエリブ、ソメータを用いて観察した結果が示されている。

【0077】この図4に示されているように、変化AにおいてはTMA蒸気の導入時に膜厚増加の大きなジャンプが見られるが、変化Bにおいては薄膜の厚さがほぼ一定である。

【0078】即ち、TMAは過酸化水素水と化合するととにより膜厚を増加できるが、TMAのみでは自己停止 30機能が働いて、自己停止機能が働いた時点で膜厚の堆積が禁止されていることを示している。

【0079】〔酸化チタン薄膜の作製および酸化チタン薄膜の自己停止機能〕次に、第二の金属もしくは非金属の酸化物薄膜、ハロゲン化物薄膜、硫化物薄膜、セレン化物薄膜、テルル化物薄膜もしくは窒化物薄膜などの化合物薄膜として、硬X線用光学素子に使用可能な多層膜の第二の薄膜を構成する酸化チタン薄膜の作製および酸化チタン薄膜の自己停止機能に関して説明する。

【0080】有機溶剤、純水の順に超音波洗浄し、さら 40 に4.7重量%の弗酸に15秒間浸し超純水で洗い流すことにより洗浄を行った、直径200mm、長さ300 mmのSUS316製の円筒容器(真空容器10)内に、乾燥窒素を用いて乾燥させた(100)面方位のシリコン基板(薄膜を形成する物体としての基板)をセットし、基板温度を300°C乃至500°Cにして、200リットル/秒の真空ボンブ36を用いて、多層膜の第二の薄膜を構成する酸化チタン薄膜を形成した。

[0081]まず、真空ポンプ36により、真空容器10内を「1.3×10¹Pa」にまで減圧し、その後

に、第二の容器 14から真空容器 10内にテトラクロロチタン蒸気を 1秒間導入して、真空容器 10内の圧力を「1.3×10⁻¹Pa」に上昇させたあと、真空ポンプ36により 2秒間排気して真空容器 10内を「1.3×10⁻¹Pa」にまで減圧する。

【0082】さらに、第三の容器16から真空容器10 内に過酸化水素水蒸気を1秒間導入して、真空容器10 内の圧力を「1.3×10⁻¹Pa」に上昇させた後に、 真空ポンプ36により2秒間排気して真空容器10内を 「1.3×10⁻¹Pa」にまで減圧する。

【0083】上記サイクルを繰り返したところ、15分間で150サイクルの酸化チタン薄膜が形成されたことが、in-situエリプソメータの解析から判明した。

【0084】図6に、酸化チタン薄膜の成長速度の基板温度依存性を示す。基板は赤外線加熱装置によって、所定の温度に加熱した。基板温度が室温から上昇するに従って成長速度は大きくなり、340°C乃至490°C付近にわたって、成長速度がほぼ0.1nm/cycleと一定になることが判明した。340°C乃至490°C付近の基板温度に対して、原料の吸着過程に自己停止機能があることは明かである。このとき、632.8nmでの屈折率は2.2であった。さらに基板温度を上げると、成長速度が急激に減少した。これは基板温度の上昇により、表面における吸着物質の被覆率が減少したためである。

【0085】〔自己停止機能による多層膜の形成〕次 に、上記した吸着の自己停止機能を利用して、第一の薄 膜と第二の薄膜とを交互に作製することによる多層膜の 製造に関して説明する。

【0086】有機溶剤、純水の順に超音波洗浄し、さらに4.7重量%の弗酸に15秒間浸し超純水で洗い流すととにより洗浄を行った、直径200mm、長さ300mmのSUS316製の円筒容器(真空容器10)内に、乾燥窒素を用いて乾燥させた(100)面方位のシリコン基板(薄膜を形成する物体としての基板)をセットし、基板温度を390°Cにして、200リットル/秒の真空ポンプ36を用いて、酸化アルミニウム薄膜と酸化チタン薄膜とを交互に300層重ねた硬X線用の多層膜を形成した。

【0087】まず、真空ポンプ36により、真空容器10内を「1.3×10⁻¹Pa」にまで減圧し、その後に、第一の容器12から真空容器10内にトリメチルアルミニウム(TMA)蒸気を1秒間導入して、真空容器10内の圧力を「1.3×10⁻¹Pa」に上昇させたあと、真空ポンプ36により2秒間排気して真空容器10内を「1.3×10⁻¹Pa」にまで減圧した。

【0088】さらに、第三の容器16かち真空容器10 内に過酸化水素水蒸気を1秒間導入して、真空容器10 50 内の圧力を「1.3×10⁻¹Pa」に上昇させた後に、 真空ポンプ36により2秒間排気して真空容器10内を 「1.3×10⁻⁴Pa」にまで減圧した。

【0089】次に、第二の容器14から真空容器10内 にテトラクロロチタン蒸気を1秒間導入して、真空容器 10内の圧力を「1.3×10⁻¹Pa」に上昇させたあ と、真空ボンプ36により2秒間排気して真空容器10 内を「1.3×10⁻¹Pa」にまで減圧した。

【0090】さらに、第三の容器16から真空容器10内に過酸化水素水蒸気を1秒間導入して、真空容器10内の圧力を「1.3×10-1Pa」に上昇させた後に、真空ボンプ36により2秒間排気して真空容器10内を「1.3×10-1Pa」にまで減圧した。

【0091】上記サイクルを300回繰り返したととろ、30分間で膜厚693オングストローム、屈折率1.90、1サイクル当たりの膜厚2.31オングストロームの硬X線用の多層膜を形成できた。

【0092】なお、物体に形成することのできる化合物 薄膜は、上記したものに限定されるものではなく、図7 に例示しているように、酸化物薄膜として24種類、ハロゲン化物薄膜として6種類、硫化物薄膜として1種類、セレン化物薄膜として1種類、テルル化物薄膜として1種類、窒化物薄膜として24種類などの化合物薄膜が形成可能である。

【0093】また、図8乃至図37に、薄膜を形成させる金属化合物と、薄膜を形成させる酸化剤、ハロゲン化剤、硫化剤、セレン化剤、テルル化剤もしくは窒化剤と、基板(薄膜を形成させる物体)とに関して、図7に示す各化合物薄膜を形成する際において使用可能な組み合わせの例を示す。

【0094】特に、酸化剤あるいは窒化剤と、薄膜を形 30 成させる金属化合物として銅、ニッケル、鉄、マンガン あるいはクロムの化合物とを用いて、銅、ニッケル、 鉄、マンガンあるいはクロムの酸化物薄膜あるいは窒化 物薄膜を形成し、また、酸化剤あるいは窒化剤と、薄膜 を形成させる金属化合物としてスカンジナビウム、マグ ネシウム、インジウム、ベリリウムあるいはチタニウム の化合物とを用いて、スカンジナビウム、マグネシウ ム、インジウム、ベリリウムあるいはチタニウムの酸化 物薄膜あるいは窒化物薄膜を形成し、これら銅、ニッケ ル、鉄、マンガンあるいはクロムの酸化物薄膜あるいは 40 窒化物薄膜のグループからいずれかを選択し、スカンジ ナビウム、マグネシウム、インジウム、ベリリウムある いはチタニウムの酸化物薄膜あるいは窒化物薄膜のグル ープからいずれかを選択して組み合わせて(組み合わせ としては、銅、ニッケル、鉄、マンガン、グロムの酸化 物薄膜(5種類)と銅、ニッケル、鉄、マンガン、クロ ムの窒化物薄膜(5種類)とからなるグループ(全部で 10種類(=5種類+5種類))からいずれか一つ選択 し、スカンジナビウム、マグネシウム、インジウム、ベ リリウム、チタニウムの酸化物薄膜(5種類)とスカン 50

ジナビウム、マグネシウム、インジウム、ベリリウム、 チタニウムの窒化物薄膜(5種類)とからなるグループ (全部で10種類(= 5種類+5種類))からいずれか 一つ選択して、それらを組み合わせればよいので、全部 で「100種類(= 10種類×10種類)」ある。)、 多層膜を形成することにより、100オングストローム 以下の軟X線波長での多層膜ミラー、フィルター、偏光 素子あるいはニュートロン素子に用いて好適な多層膜を 形成することができる。

10 [0095]

【発明の効果】本発明は、以上説明したように構成されているので、以下に記載されるような効果を奏する。

【0096】膜厚、膜質が大面積にわたって均一な薄膜を、硬X線領域において使用される光学素子の多層膜を作製可能な高精度、即ち、原子寸法サイズの精度で基板上に形成することのできる薄膜の製造方法およびその製造装置を提供することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例による薄膜の製造装置を示す 概略構成説明図である。

【図2】第一の工程および第二の工程における1サイクルを示すタイミング・チャートである。

【図3】酸化アルミニウム薄膜の成長速度の基板温度依存性を示すグラフである。

【図4】観察開始2分後にTMA蒸気の導入を開始するとともに、その後TMA蒸気と過酸化水素水蒸気とを1分毎に交互に20秒間づつ導入した場合における膜厚の変化Aと、TMA蒸気のみを2分毎に20秒間づつ導入した場合における膜厚の変化Bとを示すグラフである。

【図5】(A)は図4における変化Aの際のTMA蒸気 および過酸化水素水蒸気の導入のタイミングを示すタイ ミング・チャートであり、(B)は図4における変化B の際のTMA蒸気の導入のタイミングを示すタイミング ・チャートである。

【図6】酸化チタン薄膜の成長速度の基板温度依存性を 示すグラフである。

【図7】本発明によって形成可能な化合物薄膜として、酸化物薄膜を19種類、ハロゲン化物薄膜を6種類、硫化物薄膜を1種類、セレン化物薄膜を1種類、テルル化物薄膜を1種類それぞれ例示して示す表である。

【図8】薄膜を形成させる金属化合物と、薄膜を形成させる酸化剤、ハロゲン化剤、硫化剤、セレン化剤、テルル化剤もしくは窒化剤と、基板(薄膜を形成させる物体)とに関して、図7に示す各化合物薄膜を形成する際において使用可能な組み合わせの例を示す表である。

【図9】薄膜を形成させる金属化合物と、薄膜を形成させる酸化剤、ハロゲン化剤、硫化剤、セレン化剤、テルル化剤もしくは窒化剤と、基板(薄膜を形成させる物体)とに関して、図7に示す各化合物薄膜を形成する際において使用可能な組み合わせの例を示す表である。

【図10】薄膜を形成させる金属化合物と、薄膜を形成させる酸化剤、ハロゲン化剤、硫化剤、セレン化剤、テルル化剤もしくは窒化剤と、基板(薄膜を形成させる物体)とに関して、図7に示す各化合物薄膜を形成する際において使用可能な組み合わせの例を示す表である。

【図11】薄膜を形成させる金属化合物と、薄膜を形成させる酸化剤、ハロゲン化剤、硫化剤、セレン化剤、テルル化剤もしくは窒化剤と、基板(薄膜を形成させる物体)とに関して、図7に示す各化合物薄膜を形成する際において使用可能な組み合わせの例を示す表である。

【図12】薄膜を形成させる金属化合物と、薄膜を形成させる酸化剤、ハロゲン化剤、硫化剤、セレン化剤、テルル化剤もしくは窒化剤と、基板(薄膜を形成させる物体)とに関して、図7に示す各化合物薄膜を形成する際において使用可能な組み合わせの例を示す表である。

【図13】薄膜を形成させる金属化合物と、薄膜を形成させる酸化剤、ハロゲン化剤、硫化剤、セレン化剤、テルル化剤もしくは窒化剤と、基板(薄膜を形成させる物体)とに関して、図7に示す各化合物薄膜を形成する際において使用可能な組み合わせの例を示す表である。

【図14】薄膜を形成させる金属化合物と、薄膜を形成させる酸化剤、ハロゲン化剤、硫化剤、セレン化剤、テルル化剤もしくは窒化剤と、基板(薄膜を形成させる物体)とに関して、図7に示す各化合物薄膜を形成する際において使用可能な組み合わせの例を示す表である。

【図15】薄膜を形成させる金属化合物と、薄膜を形成させる酸化剤、ハロゲン化剤、硫化剤、セレン化剤、テルル化剤もしくは窒化剤と、基板(薄膜を形成させる物体)とに関して、図7に示す各化合物薄膜を形成する際において使用可能な組み合わせの例を示す表である。

【図16】薄膜を形成させる金属化合物と、薄膜を形成させる酸化剤、ハロゲン化剤、硫化剤、セレン化剤、テルル化剤もしくは窒化剤と、基板(薄膜を形成させる物体)とに関して、図7に示す各化合物薄膜を形成する際において使用可能な組み合わせの例を示す表である。

【図17】薄膜を形成させる金属化合物と、薄膜を形成させる酸化剤、ハロゲン化剤、硫化剤、セレン化剤、テルル化剤もしくは窒化剤と、基板(薄膜を形成させる物体)とに関して、図7に示す各化合物薄膜を形成する際において使用可能な組み合わせの例を示す表である。

【図18】薄膜を形成させる金属化合物と、薄膜を形成させる酸化剤、ハロゲン化剤、硫化剤、セレン化剤、テルル化剤もしくは窒化剤と、基板(薄膜を形成させる物体)とに関して、図7に示す各化合物薄膜を形成する際において使用可能な組み合わせの例を示す表である。

【図19】薄膜を形成させる金属化合物と、薄膜を形成させる酸化剤、ハロゲン化剤、硫化剤、セレン化剤、テルル化剤もしくは窒化剤と、基板(薄膜を形成させる物体)とに関して、図7に示す各化合物薄膜を形成する際において使用可能な組み合わせの例を示す表である。

【図20】薄膜を形成させる金属化合物と、薄膜を形成させる酸化剤、ハロゲン化剤、硫化剤、セレン化剤、テルル化剤もしくは窒化剤と、基板(薄膜を形成させる物体)とに関して、図7に示す各化合物薄膜を形成する際において使用可能な組み合わせの例を示す表である。

18

【図21】薄膜を形成させる金属化合物と、薄膜を形成させる酸化剤、ハロゲン化剤、硫化剤、セレン化剤、テルル化剤もしくは窒化剤と、基板(薄膜を形成させる物体)とに関して、図7に示す各化合物薄膜を形成する際において使用可能な組み合わせの例を示す表である。

【図22】薄膜を形成させる金属化合物と、薄膜を形成させる酸化剤、ハロゲン化剤、硫化剤、セレン化剤、テルル化剤もしくは窒化剤と、基板(薄膜を形成させる物体)とに関して、図7に示す各化合物薄膜を形成する際において使用可能な組み合わせの例を示す表である。

【図23】薄膜を形成させる金属化合物と、薄膜を形成させる酸化剤、ハロゲン化剤、硫化剤、セレン化剤、テルル化剤もしくは窒化剤と、基板(薄膜を形成させる物体)とに関して、図7に示す各化合物薄膜を形成する際において使用可能な組み合わせの例を示す表である。

【図24】薄膜を形成させる金属化合物と、薄膜を形成させる酸化剤、ハロゲン化剤、硫化剤、セレン化剤、テルル化剤もしくは窒化剤と、基板(薄膜を形成させる物体)とに関して、図7に示す各化合物薄膜を形成する際において使用可能な組み合わせの例を示す表である。

【図25】薄膜を形成させる金属化合物と、薄膜を形成させる酸化剤、ハロゲン化剤、硫化剤、セレン化剤、テルル化剤もしくは窒化剤と、基板(薄膜を形成させる物体)とに関して、図7に示す各化合物薄膜を形成する際において使用可能な組み合わせの例を示す表である。

【図26】薄膜を形成させる金属化合物と、薄膜を形成させる酸化剤、ハロゲン化剤、硫化剤、セレン化剤、テルル化剤もしくは窒化剤と、基板(薄膜を形成させる物体)とに関して、図7に示す各化合物薄膜を形成する際において使用可能な組み合わせの例を示す表である。

【図27】薄膜を形成させる金属化合物と、薄膜を形成させる酸化剤、ハロゲン化剤、硫化剤、セレン化剤、テルル化剤もしくは窒化剤と、基板(薄膜を形成させる物体)とに関して、図7に示す各化合物薄膜を形成する際において使用可能な組み合わせの例を示す表である。

【図28】薄膜を形成させる金属化合物と、薄膜を形成させる酸化剤、ハロゲン化剤、硫化剤、セレン化剤、テルル化剤もしくは窒化剤と、基板(薄膜を形成させる物体)とに関して、図7に示す各化合物薄膜を形成する際において使用可能な組み合わせの例を示す表である。

【図29】薄膜を形成させる金属化合物と、薄膜を形成させる酸化剤、ハロゲン化剤、硫化剤、セレン化剤、テルル化剤もしくは窒化剤と、基板(薄膜を形成させる物体)とに関して、図7に示す各化合物薄膜を形成する際において使用可能な組み合わせの例を示す表である。

【図30】薄膜を形成させる金属化合物と、薄膜を形成させる酸化剤、ハロゲン化剤、硫化剤、セレン化剤、テルル化剤もしくは窒化剤と、基板(薄膜を形成させる物体)とに関して、図7に示す各化合物薄膜を形成する際

において使用可能な組み合わせの例を示す表である。

19

【図31】薄膜を形成させる金属化合物と、薄膜を形成させる酸化剤、ハロゲン化剤、硫化剤、セレン化剤、テルル化剤もしくは窒化剤と、基板(薄膜を形成させる物体)とに関して、図7に示す各化合物薄膜を形成する際において使用可能な組み合わせの例を示す表である。

【図32】薄膜を形成させる金属化合物と、薄膜を形成させる酸化剤、ハロゲン化剤、硫化剤、セレン化剤、テルル化剤もしくは窒化剤と、基板(薄膜を形成させる物体)とに関して、図7に示す各化合物薄膜を形成する際において使用可能な組み合わせの例を示す表である。

【図33】薄膜を形成させる金属化合物と、薄膜を形成させる酸化剤、ハロゲン化剤、硫化剤、セレン化剤、テルル化剤もしくは窒化剤と、基板(薄膜を形成させる物体)とに関して、図7に示す各化合物薄膜を形成する際において使用可能な組み合わせの例を示す表である。

【図34】薄膜を形成させる金属化合物と、薄膜を形成させる酸化剤、ハロゲン化剤、硫化剤、セレン化剤、テルル化剤もしくは窒化剤と、基板(薄膜を形成させる物体)とに関して、図7に示す各化合物薄膜を形成する際において使用可能な組み合わせの例を示す表である。

【図35】薄膜を形成させる金属化合物と、薄膜を形成させる酸化剤、ハロゲン化剤、硫化剤、セレン化剤、テルル化剤もしくは窒化剤と、基板(薄膜を形成させる物*

* 体) とに関して、図7に示す各化合物薄膜を形成する際 において使用可能な組み合わせの例を示す表である。

【図36】薄膜を形成させる金属化合物と、薄膜を形成させる酸化剤、ハロゲン化剤、硫化剤、セレン化剤、テルル化剤もしくは窒化剤と、基板(薄膜を形成させる物体)とに関して、図7に示す各化合物薄膜を形成する際において使用可能な組み合わせの例を示す表である。

【図37】薄膜を形成させる金属化合物と、薄膜を形成させる酸化剤、ハロゲン化剤、硫化剤、セレン化剤、テルル化剤もしくは窒化剤と、基板(薄膜を形成させる物体)とに関して、図7に示す各化合物薄膜を形成する際において使用可能な組み合わせの例を示す表である。

【符号の説明】

10真空容器12第一の容器14第二の容器

16 第三の容器

18、20、22蒸気供給管24、26、28流量制御弁

30、32、34 電磁弁

36 真空ポンプ

38 ゲート・バルブ

40、42、44、46 アクチュエータ

48 コンピュータ

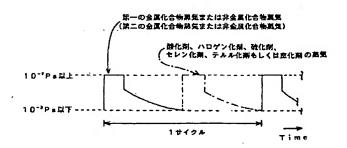
50 駆動ユニット

52、58 接続ケーブル

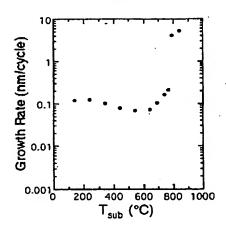
54 真空計

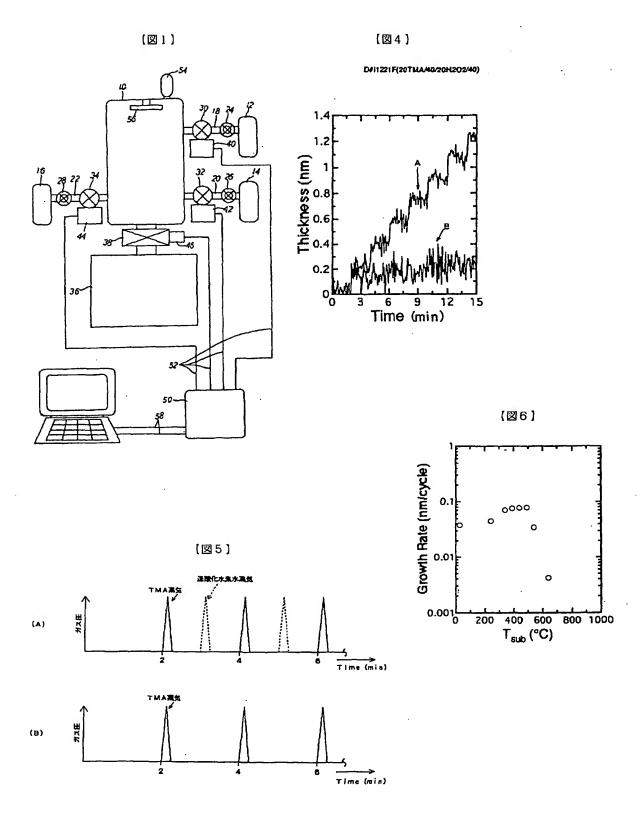
56 ホルダー

[図2]



[図3]





(図7)

【図8】

A. 強化始消耗	C、硫化物薄膜	A. 硫化物溶填		
1. [日本化アルミニウム]	1、『硫化亜鉛】	1.[時化アルミニウム]		***
2. 「酸化ジルコニウム」		関膜を形成させる	薄膜を形成させる	素程
3. [数化イットリウム]	D. セレン化物薄膜	金属化合物	静化剂	C1
4. 「酸化ハフニウム」	1. 【セレン化亜鉛】	ANF.	0	SI
5. 【酸化スカンシナビウム】		ΔAI CΪ,	0,	SIO,
6. 口酸化チタニウム]	E、テルル化物発展	ΔAI Br,	N ₁ O	GaAs GsP
7. [酸化マグネシウム]	1. [テルル化亜鉛]	DAI (OCH), DAI I,	NO.	InP
8. 「酸化ケイ素」		AAI (OC,H)	N: 0.	inAa
	F. 空化物理路	AH (I-OC, H,)	H.O.	他の半導体基板
9、[東化ペリリウム] 1 D.[酸化ピスマス]	1. [章化アルミニウム]	AN (OC,H)	H10	MgO
	2. [皇化ジルコニウム]	OALICH	D10	Al,O,
11. [強化ガリウム] 12. [酸化ゲルマニウム]	9. [空化イットリウム]	OAI (C.HJ.		ガラス
	4. [章化ハフニウム]	OAL (C.H.)		他の絶縁体基板
13. 【酸化インジウム】	5. [空化スカンシナビウム]	OAI (I-C,HJ),		金属
14. [酸化的]	6. [発化チタニウム]	OAI (CH.), CI		ブラスチックス
15. [酸化アンチモン]	7. [章化マグネシウム]	AAI (CHJCI,		ポリマー
16、【雜化至卵】	8、[空化ケイ集]	AAI, ICH JCI,		ステンレス
17. [酸化タングステン]	9. [章化ペリリウム]	OAI (C.H.C.		
18、【酸化モリブデン】	10、[章化ピスマス]	ON (C'HICI"		
19. [酸化パナジウム]	10.「単化ビスマス」	OALO,		
20. [確信期]		ONICHAR		
21.[酸化ニッケル]	12、【童化ゲルマニウム】	Hitholivo		
22. [酸化鉄]	13.[変化インジウム]	HCH, 5-1) IAO		
23. [酸化マンガン]	14. (皇化新)	AN HANCHA		
24.『確化クロム】	15. [変化アンチモン]	ON H'-WCH'MC'H')		
	16、[蓝化亚纲]	Cai H'-vic'H'		
B。ハロゲン化物薄膜	17. [塩化タングステン]	OAI H. N(C.H.)		
1.[弗化マグネシウム]	18. [変化モリプデン]	ON HIS NIC HIS		
2.[弗化カルシウム]	19. 【童化パナジウム】	2.[触化ジルコニウム]		
3.[弗化ナトリウム]	20. [空化氣]	海線を形成させる	薄膜を形成させる	基板
4、[非化リチウム]	21、[豆化ニッケル]	全篇化合物	政化劑	.
5、[弗化ランタン]	22. [單化鉄]	AZr F.	O	Si
6.[弗化ネオジウム]	23. [宝化マンガン]	AZr CI	O.	SIO.
	24. [単化クロム]	△Zr Br	0.	GaAs
		ΔΖτ۱,	N.O	GaP
なお、図8万至図37においては、	以下の通りとする。	ΔZ (OCH)	NO.	InP
無印 20でlatmで	ガス	AZI (OC,Ha),	N10"	InAs
	独体 蒸気圧の利用もしくは加熱が必要	AZ (OC,H,L	H.O.	他の半導体基板
∆ 20°Clatmで	団体 加熱が必要	AZ IOC.HJ.	D. 0	MgO
人cAc:アセチルアセトンの路		AZr (ACAG).		ALD,
DPM:シヒパロイルメタンの略		AZI (DPM)		ガラス 他の差極体基板
HFA:ヘキサフルオロアセチル		AZ (HFA)		位の実体や参位
Cp:シクロペンタジニニル苗のI		ΔZ (BH.).		ゴル プラスチックス
Me Cp:メチルシクロベンタジ		OZ [NICH]]		ポリマー
1-PrCp:イソプロピルシクロ	ペンタジエニル書の略	Oz (N(C,H,),		ステンレス
		•		-

[図17]

【図20】

19. (酸化バナジウム)	薄膜を形成させる 酸化剤 O O。 O。 N.O N.O N.O H.O. H.O.	基 SI SIO saaP InPs inAsの MgO スタンドル が グラのほうリテンドル グラン は テースマン・ファン・スマン・スマン・スマン・スマン・スマン・スマン・スマン・スマン・スマン・スマ	24.[酸化クロム]	強度を形成させる 酸化剤 O O, N,O, N,O, H,O, H,O,	基版 SI SIO。 GaAs GaP InP InAs 他の MgO。 AIO。 ズガウの 親 スマンン ステーレス
---------------	---	--	------------	--	---

•	िराम 	\sim	1
١.	w	ы	- 1

【図10】

3.[酸化イットリウム] 変調を形成させる 会風化合物 ムY F, ムY CI, ムY (O, ムY (DPM), ムY (HFA),	薄膜を形成させる 酸化剤 O O。 N。D NO。 N,O。 H,O。 H,O。	を Si SiO _# GaP InP InAの P InAの Inan Inan Inan Inan Inan Inan Inan Ina	5.[酸化スカンジナビウム] 宮廷を形成させる 全属化合物 ムSc. 0。	薄膜を形成させる 酸化剤 O。 O。 N:O NO: N:O H:O: H:O	表板 SJ SIO。 GaAs GaP InAs MgOの AJラの起 AJラの起 スマン スタン マン スマン スマン スマン スマン スマン スマン スマン スマン スマン
4.[酸化ハフニウム] 溶膜を形成させる 金属化合物 ムHf Cl, ムH Br, ムHf (AcAc), ムHf (AcAc), ムHf (PPM), ムHf (HFA),	溶膜を形成させる 酸化剤 O O D C O N N O C N O C	奏 SI SIO _A s GaP InP InMoP MgO ₂ ス絶縁チース Wy Si を チース マンポテンス で スキン	6 [酸化チタニウム] 溶液を形成させる 全薬化合物 △TI CI, OTI CI, △ATI (CH,), OTI (OC,H,), OTI (OC,H,), OTI (OC,H,), OTI (OC,H,), △TI (ACAC), △TI (ACAC), △TI (AFA),CI, △TI (HFA),CI,	羽越を形成させる 酸化剤 O. O. N.O. N.O. H.O. H.O.	基 伝 SI SIO。 SI SIO。 SI SIO。 SI SIO。 SI SIO。 SI SIO。 MBOO。 A ガラの MBOO。 A ガラの MBOO。 A ガラス MBOO。 A ガラス MBOO。 A ガラマン ステーレス ステーレス
9.(酸化ベリリウム) 薄膜を形成させる 全原化合物	「図 1 2 】 薄膜を形成させる 酸化剤 C。 N.O. N.O. N.O. H.O. H.O.	基 板 Si SiO。GaAs GaAP InP InAa AMGO AI。O。 AIを AIの	13.[酸(ヒインジウム]	「図 1 4) 薄膜を形成させる 酸化剤 O. O. N.O. N.O. H.O. H.O.	基板 SI SIO。 GaA? GaP InP InAs 体体 MgO A Jの。 ス での 環 フマン ス イ で ス マ マ マ ス マ と で の ス と は の の え り の え り の え り の り の え り る り る り る り る り る り る り る り る え て る り る え て っ し る え て っ し え こ て と ス と っ と ス と っ と ス と こ ス と こ ス と こ ス と こ と こ ス と こ と こ
10.[酸化ピスマス] 薄腹を形成させる 全局化合物	湾線を形成させる 酸化剤 O. O. N.O. N.O. N.O. H.O. H.O.	基 SiO。 GRAS GRP InP InAS 他の半 神長哲 MgO AlgO カラスな は体 を を を を を を を を を を を を を	14.(時代的)	淳謀を形成させる 触化剤 O・ O・ N・O・ N・O・ H・O・ H・O・	基版 SIO GaAa GaP InP InAs 他のGO AI O C E E E E E E E E E E E E E E E E E E

(図11)

[図13]

7.(配化マグネシウム) 河域を形成させる 会員化合物	薄損を形成させる 酸化剤 O G。 O。 N.O N.O N.O。 H.O H.O	を Si SiC。 GaAs GaP InP InAの ** 神のの Al, ラの原 ステント 大きの ステント ステ	11. (酸化ガリウム) 薄質を形成させる 金属化合物	薄線を形成させる 酸化剤 O C, O, N,O NO, N1O, H1O, H1O	表 SI SIOi as
8. [数化ケイ素]	淳線を形成させる 酸化剤 O O。 O。 N.O N.O H.O H.O H.O	を SI SIO。GaAP In As 中海 体	○Ga (C,H),Cl △Ga (C,H),Cl ○Ga,C), △Ga (AcAc), △Ga (AFA), △Ga (HFA), 12.(軟化ゲルマニウム) 対照を形成させる 金属化合称 ・ ○Ge Cl。 ○Ge Cl。 ○Ge OC,H」, ○Ge (OC,H」, ○Ge (OC,H」, ○Ge (CH」, ○Ge (CH), ○	薄膜を形成させる 酸化剤 O。 O。 N.O N.O N.O. H.O. H.O.	基 Si

[図25]

E.テルル化物薄膜		
1[テルル化亜鉛]		
薄膜を形成させる	強硬を形成させる	基板
金属化合物	テルル化剤	
ΔZn F.		SI
ΔZn Cl.		SiO.
△Zn Br,	△Te CL	GaAs
△Zn I,	ΔTe l _a	GaP
AZn (OCH.),	△TeBr.	InP
AZn (OC,H,)		InAs
Ozn (CH ₃),		他の半導体基準
Ozn (C,HJ,		MgO
	OTe (CH.),	Al ₂ O ₃
	OTe (C,H,),	ガラス
ΔZn CO,	Ole (Ciuri	他の絶縁体基格
△Zn (AcAc),		
ΔZn (DPM),		金属
ΔZn (HFA),		プラスチックス
		ポリマー
		ステンレス

【図15】

(図16)

15.(酸化アンチモン) 環境を形成させる 全属化合物	海原を形成させる 酸化剤 O C, O, N,O N,O, H,O,	基板 SIO GaAs GaP InAs 他的P InAs 他的QO J ブウス 起ラリテン は は ママレフ スマンレス スマンレス	17.[酸化タングステン]	海頭を形成させる 酸化剤 O。 O。 N.O N.O. N.O. H.O. H.O.	基板 SJO ₂ GaAs GaP InAs InAs MgO Alipo Alipo Az Alipo Az Az Az Az Az Az Az Az Az Az Az Az Az
16.[酸化亜鉛]	得度を形成させる 酸化剤 O。 O。 N,O N,O N,O N,O N,O N,O D,O D,O	基板 Si SiO。 GaA6 GaP InAs 他のO Al。O。 スがラの風ラフマン ボッマン スマン スマン スマン スマン スマン スマン スマン スマン スマン ス	18.[数化モリブデン) 薄膜を形成させる 全属化合物 〇Mo F。 △Mo Cl。 △Mo O。 △Mo O。	薄厚を形成させる 酸化剤 0 0, 0, N,O NO NO H,O H,O D,O	基 SI SIO。 GaAs GaP InP s 半 の の が か を が か が か が か が か が か が か か か か か か
20.[時化時] 深度を形成させる 金属化合物	「図 1 8 】 薄膜を形成させる 酸化剤 O C, N,O NO, N,O, H,O, H,O,	を Si O。 GaAs GaP InP InAs 他の半 神体を が MgQ ガ化金ブデット を メースマンレ スマンレ スマンレ	22 (数化検) 溶液を形成させる 金属化合物	薄膜を形成させる 酸化剤 O。 N,O NO, N,O H,O, H,O	基 伝 SIO ₁ GaAs GaP InP InAs 準体 MgOO ₂ ス がの复うリテンシャース ボステンシャース
21.[酸化二ッケル]	薄腹を形成させる 酸化剤 O O, N,O, N,O, H,O, L,O, D,O	基 SiO』 GaAs GaP InP InAs 中 MgO。ス か 体 メ ラリウの ス ラリテン ル シ ス マ ス マ ス マ ス マ ス マ ス マ ス マ ス マ ス マ ス	23 (酸化マンガン)	薄膜を形成させる 酸化剤 O O, N,O NO, H,O, H,O,	基 SI SIO』 GaAs GaP InAs 他のO。ス 施 を タックの A ガルラクの A ガルラクの A ブポスマーレ ス ス ス ス ス ス ス ス ス ス ス ス ス ス ス ス ス ス ス

(図21)

【図22】

B.ハロゲン化物薄膜			3.[発化ナトリウム]		-0.2
1.「熟化マグネシウム) 薄頭を形成させる 会属化合物	. 薄膜を形成させる ハロゲン化類 F F _s NF _s OF _s SF _s HF	表 Si SiO。 GaAs GaP InAs 他のP InAs 他のP Al,O。 スタール・グラクを ステープ・ブラクを ステープ・ブラウン ステープ・ブラン ステープ・ブラン ステープ・ブラン ステープ・ブラン ステープ・ブランス ステーク ステーク ステーク ステーク ステーク ステーク ステーク ステー	海膜を形成させる 会画化合物 ANS Fi ANS BI ANS OCH, ANS OCH, ANS OCH, ANS OCH, ANS OCH, ANS OCH, ANS OCH, ANS OCH, ANS OCH,	得額を形成させる ハロゲン化制 F。 NF。 CF。 HF	基哲 SI SIO: GBA5 GBA5 GBP InP InAs 仲の学 : 体例の : スガウの肥 メラース が他会 デンス アンマンス アンフィスティスス スススススススススススススススススススススススススススススススス
2.[弟化カルシウム] 薄膜を形成させる 金属化合物 △Ca F, △Ca Cl, △Ca Br, △Ca (OCH,), △Ca (OC, Ha), △Ca (OPM), △Ca (IPA), △Ca (HFA),	薄膜を形成させる ハロゲン化制 F F。 NF。 CF。 SF。 HF	ボステ ボステ 板 SI O: SAAP InAo: 中体 M gO の A1,05 の M gO の A2,75 の M gO の A1,05 の M gO の A2,75 の M gO o M	4(発化リチウム)	透隔を形成させる ハロゲン化剤 F。 NF。 CF。 HF	名 SIO2 GBA5 GBP InP InA8 他の半 AUO, ス は の AUO, ス も を を を を の ス の に の の の の の の の の の の の の の

【図23】

【図27】

	•				[图27]	
5.	【発化ランタン】	選集を形成させる ハロゲン化剤 F F NF: CF。 SF。 HF	基 紙 S: C S A S G S A P A S A P A P A P A P A P A P A P A	3.[受化イットリウム] 環線を形成させる 会属化合物 ΔYF。 ΔYCJ。 ΔY,O。 ΔY (AcAc)。 ΔY (DPM)。 ΔY (HFA)。	薄臨を形成させる 変化対 N. N N NH,	基板 SI SIO。 GaAs GaP InP MAS 学 MAS MAS MAS MAS MAS MAS MAS MAS MAS MAS
6.	[余化ネオジウム] 麻原を形成させる 会風化合物	薄膜を形成させる ハロゲン化剤 FF。 NF。 GF。 SF。 HF	表 い い い に の に の の の の の の の の の の の の の	4.1度化ハフニウム) 薄膜を形成させる 金属化合物 △HI CI.	薄線を形成させる 窒化剤 N, N NH,	基 SI SIO GaP GaP InP InAs 半

【図24】

【図26】

C.硫化物理器			F - 強化物薄原 1[整化アルミニウム]		
1.[強化亜鉛] 効膜を形成させる	薄膜を形成させる。	基板	薄膜を形成させる 金属化合物	海路を形成させる 強化剤	₩
会属化合物	硫化剂		AAI F.	N _z	SI
ΔZn F,	Δ5	SI	ANCI.	N	SIO.
·∆Zn CĪ.	SF.	sio,	AAI Br.	NH,	GaAs
ΔZn Br.	Os,či,	GaAs	AAI I.	• • •	GaP
△Zn I.	Osca.	GaP	AN IOCHJ.		InP
AZN (OCH.).	OSO,CI,	InP	AN IOC'H'I'		InAs
	Osoci,	inAs	VM (I-OC'H')		他の学習分割板
AZn (OC,H ₂) ₂	00001,	他の半導体基板	AAI (OC,H,),		MgO
OZn (CH ₃),		MgO	ON (CH.)		ALO,
OZn (C ₂ H ₆) ₃	•		OAI(C,HJ,		ガラス
△2n O		Al ₂ O ₃	CALC H.		他の記録体基板
· AZn CO,		ガラス	ON (FC, H)		全黨
ΔZn (AcĂc),		他の絶縁体基板	ON (CH.), CI		プラスチックス
AZn (DPM),		金属	AN (CHJCL		ギリマー
AZn (HFA),		プラスチックス	AN, (CH.),CI,		ステンレス
		ポリマー	CALCHUSI		
		ステンレス	CALC HUCI.		
			CAL O.		
			CARCHALH		
			OAIL JIH		
11.44 PM PM			CIAI 6-C, HUJH		
D.セレン化物理論			AAIH N(CH)		
1.[セレン化亜鉛]		***	OALH, N(C,H.)		
薄膜を形成させる	薄膜を形成させる	基板	OALH, N(CH, L(C,H)		
全萬化合物	セレン化剤		OALH, NICH,		
ΔZo F.		SI	OALH, NIC H.)		
△Zn Ci,		SiO,			
ΔZn Br,	ÓSe,CI,	GaAs	2.[空化ジルコニウム]		
ΔZn I,	△SeCl.	GaP	頭膜を形成させる	薄膜を形成させる	基板
AZn (OCH ₃),	OSeOCI,	InP	金属化合物	変化剤 ·	
	036004	InAs	AZI F.	N,	SI
AZn (OC,H,),	Ose,Br,	他の半導体基板	∆Zr CĬ,	N ⁻	sio,
Ozn (CH ₃),		MgO	∆Zr Br.	NH _a	GaAs
OZn (C _a H _a) _a	△SeBr ₄		△Zr I₄	-	GAP
∆Zn O	Ose (CH.),	Al ₁ O ₃	AZI (OCH ₃),		InP
△Zn CO₃	Ose (C,HJ),	ガラス	ΔZr (OC₂H₄),		inAs
△Zn (AcAc)₂		他の絶縁体基板	Δ2r (OC, H,),		他の半導体基板
AZn (DPM),		金属	AZ (OC+H)		MgO
△Zn (HFA)		プラスチックス	ΔZr O,		Al,O,
		ポリマー	AZI (ACAC),		ガラス
		ステンレス	AZ (DPM),		他の絶縁体基板
			AZI (HFA),		金属
			AZ (BH.)		プラスチックス ポリマー
			Os [NICH]]		ホリマー ステンレス
			CIZI [NIC,H,),)		ATJUA

【図32】

13.1要化インジウム) 効理を形成させる 会量化合物 △In F, △In CI, △In BI, △In (CH,), ○In (CH,), ○In (CH,), ○In (CH,), ○In (CH,), ○In (AcAc), △In (AcAc), △In (PPM), △In (HFA),	海殿を形成させる 空化剤 N, N N NH,	を SI SIO, GaAs GaP InP InAs MgO AJ, AS MgO AJ, AS MgO AJ, AS MgO AJ, AS AS AS AS AS AS AS AS AS AS
14 (型化的)	労闘を形成させる 空化剤 N. N NH,	基板 SI GaAs GaAs GaP InAe 他の半導体 ある がうの対 がの 対 の ス ボ ク ス ス ス ス ス ス ス ス ス ス ス ス ス ス ス ス ス

[図28]

	【図28】	
5[窒化スカンジナビウム] 宮珠を形成させる 金属化合物 ムSc, O,	薄膜を形成させる 変化剤 N, N NH,	基 Si SiC。GaAs GaP InP InAs 中海体 基 板 MgO Al JO。ス 静 ケース かん エマーレス アイフィンス ステース ステース ステース ステース ステース ステース ステース ステ
6 [空化チタニウム] 薄膜を形成させる 金属化合物	落腹を形成させる 窒化剤 N, N NH ₃	る SI SIO。 GaAP InP InAs 他のO AIO。 ガラのス 他のBステット かのBステット スマーレス スマーレス
	【図30】	
9.[酸化ベリリウム] 溶漏を形成させる 金属化合物	落膜を形成させる 酸化剤 N _s N NH _s	基 SI SIO : SAS
10 [度化ビスマス] 溶膜を形成させる 全質化合物 △BI F, △BI CI, △BI BT, △BI CI, △BI CI, △BI CI, △BI CI, △BI OCI △BI (ACAC), △BI (ACAC), △BI (DPM), △BI (HFA)。	海陽を形成させる 登化剤 N ₂ N NH ₃	基板 SI SIO ₁ GaAs GaP InAs 他の半導体基板 MgO AI ₁ O ₂ ガラス 他の絶縁体基板

inAs 他の半導体基板 MgO Al,O, ガラス 他の編 スチック スラマック ステンマー スマー ステンマンス ステンマンス

【図29】

理製を形成させる 強化剤	基板
N,	SI
N'	SIO,
NH,	GBAs
	GaP
	InP
	InAs:
	他の半導体基板
	MgO
	Al,O,
	ガラス
	他の絶縁体基板
	全風
	ブラスチックス
	ポリマー
	ステンレス

薄膜を形成させる
聖化剤
N,
N N
NH.
INT'S

姜板
SI SIO。 GaAs GaP InP InAs 他の半導体基板 MGO ALO。 プラスを シースス を クスス を クスス を クスス を クスス を クスス を クスス を クスス を クスス を クスス を クスス を クスス を クスス の。 クスス の。 クスス の。 クスス の。 クスス の。 クスス の。 クスス の。 クスス の。 クスス の。 クスス の。 クスス クスス クスス クスス クスス クスス クスス クスス クスス クス

【図31】

[図33]

	12017			[図33]	
11. 個化ガリウム)	導放を形成させる 変化的 N, N NH,	を SI SIO。 Gasp In As 中本 を MgO。 プラットの 単 本 本 を MgO。 プラスを は ケ ク ス を タ フ マ マ ス ス ア ー ス ス ス ア ー ス ス ス ア ー ス	15.度化アンチモン] 薄度を形成させる 金属化合物	薄級を形成させる 空化剤 N, N NH,	各位 Si SiO _a GaAP InP InAの A J TOの 属ラリテ が サース インマン スマン スマン スマン スマン
12 [空化ゲルマニウム] 薄球を形成をせる 金属化合物 Go F。 「Go C」。 「Go B」。 AGO (CCH」。 「CG (CCH」。 「CG (CCH」。 「GG (CH」。 「GG (CH」)。	海線を形成させる 空化剤 N. N NH,	基 SI SIO。 GaAs GeP InAs As A	16 (蚊化亜鉛) 深度を形成させる 金属化合物 ムZn F。 ムZn Ci。 ムZn Br。 ムZn I。 ムZn (OCH.)。 ムZn (OCH.)。 CZn (CH.)。 CZn (CH.)。 CZn (CH.)。 CZn (CH.)。 AZn O AZn O AZn (ACAC)。 AZn (HFA)。	薄線を形成させる 安化剤 N N NH,	基 SI SIO。 GBAS GBP In As MgO 。ス 様 体 Al ララルテンポクラリテンポステース
	【図34]			【図35】	
7.[智化タングステン] 薄裂を形成させる 金属化合物 OW F _e AW Ci _e	遠顧を形成させる 変化剤 N, N	基板 SI SiO _e ·	19 (変化パナジウム) 河路を形成させる 金属化合物 ムV F	薄膜を形成させる 空化剤 N:	養板 Si
A LAL CO		0.00	ΔV Ci.	N	PIA.

△Ge Q _e					ステンレス
	【図34]			【図35】	
17.[変化タングステン] 薄額を形成させる 金属化合物 〇W F ₆ △W C ₁ , △W O ₂	遠線を形成させる 変化離 N, N NH ₃	基 SI O, GaA3 GaP InP InAs 平	19 (女化パナジウム)	海蘭を形成させる 空化剤 N ₁ N N NH ₃	基板 SiO geAs GaP InP InAs 他のO。 Al,ラのを グラリテンを グラリテンステース ステース
18.[殺化モリブデン] 薄脚を形成させる 金度化合物 C)Mo F, △Mo Cl, △Mo O, AMo O,	薄股を形成させる 変化剤 N, N N	表 Si O, GaAs GaP InAs 体 A 本 な MgO A, Jラ の A ス ディン かん ス ティンス ボッティンス ス チャッス ス ス ス ス ス ス ス ス ス ス ス ス ス ス ス ス ス ス	20(食化何)	薄臓を形成させる 変化剤 N _I N NH ₃	基 SIO。 GBAS GBP InAs P InAs

【図36】

【図37】

21.程化ニッケル] 薄縁を形成させる 金属(合物 △NI (C,H,J, △NI (CH,C,H,J, △NI (CH,C,H,J, △NI (CH,C,H,J, △NI (CH,C,H,J,C,G,G,G,G,G,G,G,G,G,G,G,G,G,G,G,G,G,G	薄線を形成させる 空化剤 N, N NH,	基 Si SiOas GaP InPs InAs 場 体 M gO O。 ス は ケ ク ス が ク ス マンンボファンス ス マンス ス ス ス ス ス ス ス ス ス ス ス ス ス ス ス ス	23.[空(センガン] 薄膜を形成させる 会属化合物	薄膜を形成させる 空化剤 N. N. NH ₃	を SIO。 GBAS GAP InP InAs 他の PO スプラリアン ボーフ スプラリアン ボース スプラリアン スプラリアン スプラリアン スプラリアン スプラリアン スプラリアン スプラリアン スプラリアン
22(受化的)	薄膜を形成させる 重化肉 N N NH,	基 Si SiO。gaAs GaAP inAs 半端体 MgO。Also GaP inAs 半端体 Also Also Also Also Also Also Also Also	24.度化クロム] 溶膜を形成させる 金属化合物	海頭を形成させる 要化剤 N, N NH,	番 SI SiO ₂ GBAs GBP InAs 他のの MQO Al ガラの能 チーンス 糖体 チース スティンスティンス オース スティンス かんしゅう スティンス かんしゅう スティンス かんしゅう スティンス かんしゅう スティンス かんしゅう スティース ステ